

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11114423
PUBLICATION DATE : 27-04-99

APPLICATION DATE : 16-10-97
APPLICATION NUMBER : 09284066

APPLICANT : NISSAN MOTOR CO LTD;

INVENTOR : KANEKO HIROAKI;

INT.CL. : B01J 23/63 C01B 3/56 H01M 8/06

TITLE : CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION OF CO IN HYDROGEN GAS, ITS PRODUCTION, AND METHOD FOR REMOVING CO IN HYDROGEN GAS

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a CO concentration in hydrogen gas by oxidizing CO selectively by dispersing a complex oxide of a base metal and a rare earth metal including a platinum group metal on the surface of a ceramic-integral type carrier through active alumina.

SOLUTION: A catalyst for the selective oxidation of CO in hydrogen gas is prepared by a method in which a complex oxide of a base metal and a rare earth metal including a platinum group metal and active alumina for dispersing the complex oxide finely are applied on the surface of a ceramic-integral carrier and burned. In the complex oxide, palladium and rhuthenium are selected as platinum group metals, copper is selected as a base metal, and cerium and/or neodymium are selected as rare earth metals, and a spinel type is preferable. The complex oxide is obtained by burning a monooxycarbonate synthesized from the hydrothermal reaction of a carbonate. Active alumina used with a complex oxide can be γ -alumina.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-114423

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 23/63

C 0 1 B 3/56

H 0 1 M 8/06

識別記号

F I

B 0 1 J 23/56

3 0 1 M

C 0 1 B 3/56

Z

H 0 1 M 8/06

G

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平9-284066

(22)出願日

平成9年(1997)10月16日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 江 渡 義 行

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 金 子 浩 昭

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 小塩 豊

(54)【発明の名称】 水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のCO除去方法

(57)【要約】

【課題】 水素を主成分とし且つCOおよび水を含む水素ガス中に含まれる前記水の凝集を防止したうえで前記COを選択的に酸化して除去することにより水素ガス中のCO濃度を十分に低減させることができる水素ガス中のCO選択酸化触媒を提供する。

【解決手段】 セラミック一体型担体の表面に、パラジウムやルテニウムなどの白金族金属を含む銅などの単金属とセリウムやネオジムなどの希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなる水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなることを特徴とする水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項2】 白金族金属が、パラジウムおよびルテニウムである請求項1に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項3】 パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかの形態であり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかの形態である請求項2に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項4】 単金属が、銅である請求項1に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項5】 希土類金属が、セリウムおよび/またはネオジムである請求項1に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項6】 複合酸化物中のセリウムおよび/またはネオジムは、酸化セリウムおよび/または酸化ネオジムの形態であり、酸化セリウムおよび/または酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.01以下である請求項5に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造するに際し、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物は、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されたものとすることを特徴とする水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法。

【請求項8】 白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩とを加热水蒸気を用いた水熱反応により共沈物とした後空気中で焼成して得た白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中350～500°Cで焼成することを特徴とする請求項7に記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法。

【請求項9】 水素を主成分とし且つCOを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請求項1ないし6のいずれかに記載のCO選択酸化触媒に接触させてCOを選択的に酸化し、COをCO₂に転化させることにより前記水素を主成分とし且つCOを含むガス中のCOを除去することを特徴とする水素ガス中のCO除去方法。

【請求項10】 COの選択酸化反応を100～200°Cの温度域で行う請求項9に記載の水素ガス中のCO除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素を主成分とし

且つCOを含むガス中のCOを選択的に酸化するのに好適な水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のCO除去方法に関し、より詳しくは、例えば、燃料電池発電装置において、燃料電池の燃料極に供給されるメタノール等を改質して得られる水素ガス中に含まれるCOを選択的に酸化して除去することによって水素ガス中のCOを低減するのに好適な水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法ならびに水素ガス中のCO除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電解質の両側に燃料極と酸化極を配設し、燃料極と酸化極にそれぞれ水素と酸素を供給することによって電池反応を得る燃料電池発電装置は、低公害でエネルギー効率が少なく、操作性の点でも有利である等の利点から、近年、自動車用電池として注目を集めている。

【0003】 燃料電池には、燃料や電解質の種類、あるいは、作動温度等によって、種々のタイプのものが知られているが、中でも、水素を燃料とし、酸素を酸化剤とする、いわゆる水素-酸素燃料電池が有望とされ、電解質に固体高分子を用いる低温作動型の燃料電池の開発ならびに実用化が進んでおり、今後ますます普及が見込まれている。

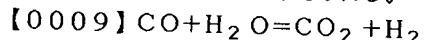
【0004】 このような燃料電池、特に、低温作動型の燃料電池の場合には、電極に白金（白金触媒）が使用されている。

【0005】 ところが、電極に使用されている白金は、COによって被毒されやすいので、燃料中にCOがあるレベル以上含まれると、発電性能が低下し、含まれるCO濃度によっては全く発電出来なくなってしまうこともありうるという重大な問題点がある。このCOによる電極の劣化は、特に、低温ほど著しいため、低温作動型の燃料電池の場合ではより重要な問題となる。

【0006】 従って、白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料は、純粋な水素であることが望ましいが、安価で貯蔵性に優れ、公共的な供給システムが設定し易いメタノール等のアルコール系燃料の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスを用いることが一般的になっており、改質装置を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進むと考えられる。

【0007】 しかしながら、こうした改質ガス中には一般に水素の他にかなりの濃度のCOが含まれているので、このCOを白金電極触媒に無害なCO₂に転化し、燃料中のCO濃度を低減させる技術の確立が必須条件になっている。

【0008】 上記問題を解決するために、燃料ガス（改質ガス等の水素含有ガス）中のCO濃度を低減させる手段の一つとして、以下に示すシフト反応（水性ガスシフト反応）を利用することも考えられる。



しかしながら、この反応のみでは、化学平衡上の制約から、CO濃度の低減には限界があり、一般的にはCO濃度を1%以下にすることは困難である。

【0010】そこで、CO濃度をより低濃度まで低減する手段として、改質ガス中に酸素または空気を導入し、COをCO₂に酸化するいわゆるCO選択酸化触媒が考えられる。

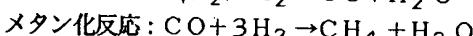
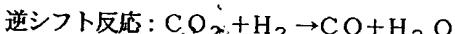
【0011】COの酸化触媒としては、従来から、Pt／アルミナ、Pt／シリカ、Pt／カーボン、Pd／アルミナ等が知られているが、これらの触媒のCO選択酸化反応温度は100°C以下と低く、改質ガスのごとき水を相当量含むガスを酸化処理するためには、水の凝集を防ぐ意味からも100°C以上とすることが望ましく、また、同時に、CO酸化反応が発熱反応であるため、触媒層温度を100°C以下に保つことは困難である。

【0012】そして、従来の触媒は、100°C以上の温度ではCOの選択性が低下し、水素の酸化反応が進行するため、改質ガス中のCO濃度を数10 ppm程度まで低減することは不可能になる。

【0013】一方、特開平9-30802号公報には、COとの酸化反応を選択的に推進する触媒で、反応効率に特に優れているものとして、Pt-Ru/AI₂O₃触媒が提案されている。

【0014】この触媒によれば、担持触媒上でPt、Ruはそれぞれメタルとしての特性を発現し、Pt上で以下に示す逆シフト反応が起こり、生成するCOがRu上でメタン化反応によりCH₄を生成し、結果としてCO濃度を低減している。

【0015】



【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記反応を十分に行うためには、160°C以上、好ましくは200°C以上の温度を必要としているが、同温度域では水素によりメタル化されたPt上で水素の酸化反応が急激に起こっており、Ru上でメタン化反応と合わせ、大幅な水素の消費により燃料電池用燃料としてはむしろ相対的にCO濃度が増加する結果となり不都合であるという課題を有している。

【0017】また、燃料電池、特に、固体高分子電解質型の燃料電池のごとき低温作動型の燃料電池の作動温度は100°C以下であるため、燃料ガスの温度としても前記のように200°C以上では熱回収を効率良く行うためにかなり大型のコンデンサユニット等が必要になり、自動車用として求められるコンパクト性に対しても問題となるという課題を有していた。

【0018】

【発明の目的】本発明は、このような従来の課題にかんがみてなされたものであって、水素を主成分とし且つC

Oおよび水を含むガス中に含まれる前記水の凝集を防止することができる温度、すなわち、100°C以上という比較的高い温度域でCOを選択的に酸化して水素ガス中のCO濃度を十分に低減させることができる水素ガス中のCO選択酸化触媒およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0019】本発明はまた、この水素ガス中のCO選択酸化触媒を適用し、CO濃度が十分に低減された燃料電池用の水素ガスを提供し、水素-酸素型燃料電池、特に、高分子電解質型燃料電池等の低温作動型燃料電池の燃料として用い、発電装置の燃料極のCOによる被毒を防止し、電池の長寿命化と出力の安定性向上を図ることができる水素ガス中のCO除去方法を提供することを目的としている。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒は、請求項1に記載しているように、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して分散してなるものとしたことを特徴としている。

【0021】そして、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項2に記載しているように、白金族金属が、パラジウムおよびルテニウムであるものとしたことを特徴としている。

【0022】同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項3に記載しているように、パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかの形態であり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかの形態であるものとしたことを特徴としている。

【0023】同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項4に記載しているように、単金属が、銅であるものとしたことを特徴としている同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項5に記載しているように、希土類金属が、セリウムおよび／またはネオジムであるものとしたことを特徴としている。

【0024】同じく、本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の実施態様においては、請求項6に記載しているように、複合酸化物中のセリウムおよび／またはネオジムは、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムの形態であり、酸化セリウムおよび／または酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.01以下であるものとしたことを特徴としている。

【0025】本発明に係る水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法は、請求項7に記載しているように、請求項1ないし6のいずれかに記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造するに際し、白金族金属を含む単金属と

希土類金属の複合酸化物は、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されたものとすることを特徴としている。

【0026】そして、本発明に係る水素ガス中のCO選択性触媒の製造方法の実施態様においては、請求項8に記載しているように、白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩とを加熱水蒸気を用いた水熱反応により共沈物とした後空気中で焼成して得た白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中350～500℃で焼成するようにしたことを特徴としている。

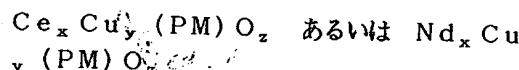
【0027】本発明に係る水素ガス中のCO除去方法は、請求項9に記載しているように、水素を主成分とし且つCOを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請求項1ないし6のいずれかに記載のCO選択性触媒に接触させてCOを選択性的に酸化し、COをCO₂に転化させることにより前記水素を主成分とし且つCOを含むガス中のCOを除去するようにしたことを特徴としている。

【0028】そして、本発明に係る水素ガス中のCO除去方法の実施態様においては、請求項10に記載しているように、COの選択性反応を100～200℃の温度域で行うようにしたことを特徴としている。

【0029】

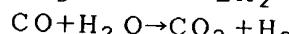
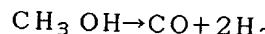
【発明の作用】本発明による水素ガス中のCO選択性触媒は、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物と、同複合酸化物を高度に分散させるための活性アルミナとを塗布・焼成してなるものである。

【0030】ここで用いる白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物は、白金族金属がパラジウムおよびルテニウムであり、卑金属が銅であり、希土類金属がセリウムおよび/またはネオジムであるものとすることができます。

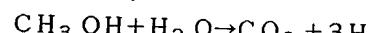


(ただし、PM: Pd+Ru)で表されるいわゆるスピネル型複合酸化物であるものとするのが良い。

【0031】そして、このような複合酸化物は、各金属の硝酸塩および/または塩酸塩を所定の化学量論比で混合し、炭酸水素アンモニウム溶液中に添加して一旦炭酸塩とした後、加熱水蒸気中で水熱反応によりモノオキシ炭酸塩を合成し、空気中で焼成して得られるものとする



全体としては、



上記反応において、式(1)の反応は吸熱反応であるため、メタノールの転化率を向上させるには反応温度を高くする必要がある。一方、式(2)の反応は発熱反応で

ことができる。

【0032】この複合酸化物と同時に混合使用する活性アルミナは、ベーマイトアルミナ水和物を空気気流中で例えば750℃程度の温度で焼成して得られるγ-アルミナであるものとすることができます、BET法で測定した比表面積が100m²/g以上であるものとすることが望ましい。

【0033】次に、本発明による水素ガス中のCO選択性触媒の製造方法について説明する。

【0034】本発明による水素ガス中のCO選択性触媒において、白金族金属がパラジウムおよびルテニウムからなるものとすることができます、卑金属が銅であるものとすることができます、希土類金属がセリウムおよび/またはネオジムであるものとすることができます、この場合に、パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかであり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかである白金族金属塩と、硝酸銅と、硝酸セリウムおよび/または硝酸ネオジムを純水中に分散混合する。

【0035】そして、オートクレープ中にあらかじめ炭酸水素アンモニウムを純水で分散・攪拌しながら前記混合液を添加する。次いで、全量を添加した後、オートクレープ中に例えば120℃の水蒸気を密閉状態で投入する。

【0036】オートクレープの内圧が例えば1.1kg/cm²程度に達したところで水蒸気の投入を調整し、例えば、3時間程度反応させる。

【0037】反応終了後、ろ過、洗浄、乾燥したあと、空気中例えば300℃で2時間焼成して、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物を得る。

【0038】次に、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを硝酸酸性アルミニゾルと混練して得られるスラリーをセラミック一体型担体に塗布したあと酸化性雰囲気にある燃焼ガス雰囲気中例えば400℃で焼成して本発明によるCO選択性触媒を得る。

【0039】次に、作用を説明する。

【0040】メタノール等のアルコール類の改質原料と水とからなる液体燃料を気化器を用いてガス状にした後、改質触媒と接触させることによって、以下に示す水蒸気改質反応により水素リッチな改質ガスを得る。

【0041】

(1)

(2)

(3)

があるので、高温条件下では反応が進行しないでCOが多く残存してしまうことになる。

【0042】従って、このままのガスを燃料電池に供給

すると電極に用いられている白金等の触媒を被毒させ、発電能力を低下させるので、選択酸化触媒の下で改質ガス中のCOを酸化除去し、例えば数ppmレベルまで低減する必要がある。

【0043】改質ガスは、必要に応じてシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)を行うシフト触媒による変性過程を介してCOを CO_2 に転化することによりCO濃度を例えば数1000 ppm程度に低減させた後、選択酸化触媒層に導入される。

【0044】ここで用いる好適なCO選択酸化触媒においては、セリウムおよび/またはネオジムと銅の複合酸化物中に、パラジウムおよびルテニウムを高度に分散し且つセリウム、ネオジム等の希土類酸化物の持つ高い O_2 ストレージ能によりパラジウム、ルテニウムは水素リッチな燃料ガスの中にあっても金属状態にまで還元されず常時酸化物状態を保つことができる。

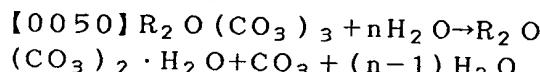
【0045】この結果、COの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給するだけで、CO濃度の変動に十分追従して、選択酸化反応を行うことができる。

【0046】また、COはパラジウム、ルテニウム、銅等の酸化物上に共有結合して酸化されるのに対し、水素は金属粒子の表面にイオン配位した後酸素と反応するため、酸化物状態を保った上記触媒上では水素の酸化反応が進みにくい。

【0047】このため、発熱反応であるCO酸化反応によって触媒層温度が100°C以上の高温になっても、COに対する選択性は低下しないうえに、水素の触媒金属上への配位が起きにくいため、逆シフト反応も起こりにくい。

【0048】従って、触媒層温度の変動による燃料ガス中のCO濃度の変動が起きないうえに、セラミック一体型担体の放熱効果により触媒層出口温度は入口温度とほぼ均等になり、熱交換等の手段を用いずに、直接燃料電池に燃料ガスを供給することができるという効果もたらされる。

【0049】加熱水蒸気を用いた水熱反応により、セリウム、ネオジム等の炭酸塩は、炭酸根($-\text{CO}_3$)の一部が加水分解され、以下に示す通りモノオキシ炭酸塩を生成し、水和物状態を形成することから、微細な結晶構造を作ることになる。



しかも、水和物状態にありながら、その構造中に既に酸素原子を共有している。従って、低温で酸化物ができるため、大きな比表面積をもつものとすることが可能になる。

【0051】また、共存する銅およびパラジウム、ルテニウム等もセリウム、ネオジムの微細な結晶中に分散させため、酸化セリウム、酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.

0.1以下であるものとすることで、水素による直接還元を受けず、長期にわたって酸化物として高分散状態を維持でき、かつまたCOに対する選択性を維持し、CO選択酸化触媒としての活性を発現し続けることになる。

【0052】

【発明の効果】本発明による水素ガス中のCO選択酸化触媒によれば、請求項1に記載しているように、セラミック一体型担体の表面に、白金族金属を含む卑金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミニナを介して分散してなるものとしたから、例えば、水素リッチな燃料電池用の燃料ガス中にあっても白金族金属を含む複合酸化物は金属状態にまで還元されず、常時酸化物の状態を維持するため、COの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給しておけば、CO濃度の変動に十分追従してCOの選択酸化反応を行わせることができるようになり、CO濃度が十分に低減された水素ガスを得ることが可能になるという著しく優れた効果がもたらされ、例えば、メタノール等を改質して得られる水素リッチなガスを用いる燃料電池車両システムの早期実用化が可能になり、代替燃料の利用および大気汚染防止のより一層の向上が実現されることになるという著大なる効果がもたらされる。

【0053】そして、請求項2に記載しているように、白金族金属が、パラジウムおよびルテニウムであるものとすることによって、水素ガス中のCO選択酸化触媒としての触媒性能をより一層優れたものとすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0054】また、請求項3に記載しているように、パラジウムが、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムのいずれかの形態であり、ルテニウムが、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムのいずれかの形態であるものとすることによって、パラジウムおよびルテニウムの金属状態への還元を生じにくくして酸化物の状態を長期にわたって維持できるようにすることが可能であり、COの選択酸化活性を安定して維持できるようになるという著大なる効果がもたらされる。

【0055】さらにまた、請求項4に記載しているように、卑金属が、銅であるものとすることによって、セリウムやネオジムなどの希土類金属と銅との複合酸化物中にパラジウムおよびルテニウム等の白金族金属を高度に分散した複合酸化物とことができ、金属状態にまで還元されがたいものとすることによって、CO選択酸化触媒の経時劣化を小さいものとすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0056】さらにまた、請求項5に記載しているように、希土類金属が、セリウムおよび/またはネオジムであるものとすることによって、セリウム、ネオジム等の希土類酸化物の持つ高い O_2 ストレージ能により白金族金属は水素リッチな燃料ガス中にあっても金属状態にまで還元されないものとができ、常時酸化物状態

を保つことが可能となり、CO濃度の変動に追従してCOの選択酸化反応を行わせることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0057】さらにまた、請求項6に記載しているように、複合酸化物中のセリウムおよび/またはネオジムは、酸化セリウムおよび/または酸化ネオジムの形態であり、酸化セリウムおよび/または酸化ネオジムのX線最強ピークに対する他の金属酸化物のX線最強ピークの比が0.01以下であるものとすることによって、水素による直接還元を受けがたいものとすることができる、長期にわたって酸化物として高分散状態を維持することが可能となって、選択酸化反応の経時変化をより小さなものとすることが可能であり、構造安定性により一層優れた複合酸化物とすることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0058】本発明による水素ガス中のCO選択酸化触媒の製造方法によれば、請求項7に記載しているように、請求項1ないし6のいずれかに記載の水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造するに際し、白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物は、炭酸塩の水熱反応により生成するモノオキシ炭酸塩を経由して製造されたものとすることによってしたから、加熱水蒸気を用いた水熱反応によって、セリウム、ネオジム等の炭酸塩は、炭酸根($-CO_3$)の一部が加水分解され、モノオキシ炭酸塩を生成して水和物状態を形成することから、微細な結晶構造をもつ希土類複合酸化物とすることが可能であり、微細な例えはCu-Ce、Cu-Ndの結晶中に例えればPd、Ruが取り込まれ、かつまた、Ce、NdのもつO₂ストレージ能によって、安定的にPdO、RuO等の酸化物状態を保つことができるため、100℃以上の温度であってもメタル上で起きるメタン化反応、逆シフト反応を抑えることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0059】そして、請求項8に記載しているように、白金族金属塩と、銅塩と、希土類金属塩とを加熱水蒸気を用いた水熱反応により共沈物とした後空気中で焼成して得た白金族金属を含む単金属と希土類金属の複合酸化物と、活性アルミナとを混練してスラリーとなし、セラミック一体型担体に塗布したあと酸化性ガス雰囲気中350～500℃で焼成するようになすことによって、酸化反応で発生した熱をセラミック一体型担体を通して効率良く排出することが可能であると共に、白金族元素を含む単金属と希土類金属の複合酸化物が活性アルミナを介して高度に分散している触媒性能に優れそしてまた触媒性能の経時劣化が少ない水素ガス中のCO選択酸化触媒を製造することが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0060】本発明による水素ガス中のCO除去方法によれば、請求項9に記載しているように、水素を主成分とし且つCOを含むガスに酸素を混合した混合ガスを請

求項1ないし6のいずれかに記載のCO選択酸化触媒に接触させてCOを選択的に酸化し、COをCO₂に転化させることにより前記水素を主成分とし且つCOを含むガス中のCOを除去するようにしたから、COの酸化反応に必要な理論酸素量に近い量の空気を供給しておけば、CO濃度の変動に十分追従してCOの選択酸化反応を行わせることができるようになり、CO濃度が十分に低減された水素ガスを得ることが可能になるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0061】そして、請求項10に記載しているように、COの選択酸化反応を100～200℃の温度域で行うようになすことによって、COおよび水を含むガス中に含まれる前記水の凝集を防止したうえでCOを選択的に酸化して水素ガス中のCO濃度を十分に低減させることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0062】

【実施例】以下に、本発明の実施例を比較例と共に説明する。

【0063】(実施例1) 内容量1,000mlのオートクレーブに、炭酸水素アンモニウム158gを純水200mlと共に投入し、攪拌しながら、塩化パラジウム(PdCl₂·2H₂O)1.0g、塩化ルテニウム(RuCl₄·5H₂O)1.65g、硝酸銅[Cu(NO₃)₂·3H₂O]38.03g、硝酸セリウム[Ce(NO₃)₃·6H₂O]275.8gを純水200mlに溶解した溶液を徐々に投入し、全量投入した後、オートクレーブを密閉し、攪拌を続けながら、オートクレーブ中に温度が約120℃、水蒸気圧2kgf/cm²の水蒸気を圧入し、オートクレーブ内圧が1.1kgf/cm²になった時点で水蒸気の供給を一旦停止した。

【0064】そして、オートクレーブ内圧を1.1kgf/cm²、最大1.2kgf/cm²を維持するように水蒸気の供給量を加減しながら3時間攪拌を続け、水熱反応を完成させた。

【0065】3時間後、水蒸気の供給を完全に停止し、徐々に気密を開放し、攪拌を続けながら室温まで冷却し、冷却後、オートクレーブより反応が終了したスラリー状水和物を取り出して吸引ろ過し、沈殿物を回収した。次いで、回収した沈殿物を純水を用いて洗浄した後、100℃のオープン中で12時間乾燥した。

【0066】次に、乾燥した粉末を空気流中300℃で2時間焼成して、白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り123gであり、BET法による比表面積は120m²/gであった。

【0067】この白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末の全量と、γ-アルミナ粉末(独:コンデア社製SBa-200、比表面積180m²/g)100gと、硝酸酸性ペーマイトゾル(ペーマイトアルミナ10重量

%懸濁液に硝酸10重量%を加えて得られたゾル) 200mLを磁性ボールミルポットへ投入し、混合粉碎して得られたスラリーをセラミック一体型担体(容積:0.5L, セル数:400セル)に複数回塗布した。

【0068】その後、130°C×1時間乾燥し、酸素を十分に含む燃焼ガス雰囲気中で400°C×2時間焼成して実施例1の触媒Aを得た。

【0069】ここで得られる触媒のアルミナを含む酸化物の塗布量は、乾燥重量で100g/個に設定した。この結果、触媒Aには、表1にも示すように、Pd:0.20g, Ru:0.20g, Cu:4.2g, Ce:37.1gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0070】(実施例2) 実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅38.03g, 硝酸セリウム272.7gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り123gであった。

【0071】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Bを得た。この結果、触媒Bには、表1にも示すように、Pd:0.416g, Ru:0.416g, Cu:4.2g, Ce:36.7gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0072】(実施例3) 実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅19.0g, 硝酸セリウム291.35gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り122.9gであった。

【0073】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Cを得た。この結果、触媒Cには、表1にも示すように、Pd:0.20g, Ru:0.20g, Cu:2.08g, Ce:39.2gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0074】(実施例4) 実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅19.0g, 硝酸セリウム288.3gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り122.9gであった。

【0075】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Dを得た。この結果、触媒Dには、表1にも示すように、Pd:0.416g, Ru:0.416g, Cu:2.08g, Ce:38.8gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0076】(実施例5) 実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅38.03g, 硝酸ネオジム[Nd(NO₃)₃·6H₂O]270.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた

複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.5gであった。

【0077】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Eを得た。この結果、触媒Eには、表1にも示すように、Pd:0.21g, Ru:0.21g, Cu:4.28g, Nd:38.0gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0078】(実施例6) 実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅38.03g, 硝酸ネオジム267.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.6gであった。

【0079】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Fを得た。この結果、触媒Fには、表1にも示すように、Pd:0.425g, Ru:0.425g, Cu:4.27g, Nd:37.5gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0080】(実施例7) 実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅19.0g, 硝酸ネオジム285.8gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.2gであった。

【0081】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Gを得た。この結果、触媒Gには、表1にも示すように、Pd:0.21g, Ru:0.21g, Cu:2.14g, Nd:40.2gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0082】(実施例8) 実施例1において、塩化パラジウム2.0g, 塩化ルテニウム3.3g, 硝酸銅19.0g, 硝酸セリウム282.7gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り117.2gであった。

【0083】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Hを得た。この結果、触媒Hには、表1にも示すように、Pd:0.426g, Ru:0.426g, Cu:2.14g, Nd:39.7gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0084】(比較例1) 内容量1,000mLのガラスピーカーに、炭酸水素アンモニウム158gを純水200mLと共に投入し、攪拌しながら、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅38.03g, 硝酸セリウム275.8gを純水200mLに溶解した溶液を徐々に投入し、全量投入した後室温のまま3時間攪拌を続けた。3時間後、ビーカーよりスラリー状沈殿物を取り出し、吸引ろ過して沈殿物を回収した。

【0085】次いで、回収した沈殿物を純水を用いて洗浄した後、100°Cのオーブン中で12時間乾燥した。

【0086】次に、乾燥した粉末を空気気流中300℃で焼成して白金族金属含有セリウム系酸化物粉末を得た。ここで得られた酸化物粉末の重量は理論量通り12.3gであった。また、BET法による比表面積は85m²/gであった。

【0087】そして、この酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Iを得た。この結果、触媒Iには、表1にも示すように、Pd:0.20g, Ru:0.20g, Cu:4.20g, Ce:37.1gがほぼ酸化物の状態で担持されていた。

【0088】(比較例2) 比較例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅38.03g, 硝酸ネオジム270.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有ネオジム系酸化物粉末を得た。ここで得られた酸化物粉末の重量は理論量通り11.75gであった。

【0089】そして、この酸化物粉末を用い、実施例1

と同様にして触媒Jを得た。この結果、触媒Jには、表1にも示すように、Pd:0.21g, Ru:0.21g, Cu:4.28g, Nd:38.0gがほぼ酸化物の状態で担持されていた。

【0090】(実施例9) 実施例1において、塩化パラジウム1.0g, 塩化ルテニウム1.65g, 硝酸銅57.0g, 硝酸セリウム260.4gを用いる以外は同様にして白金族金属含有セリウム系複合酸化物粉末を得た。ここで得られた複合酸化物粉末の重量は理論量通り123.2gであった。

【0091】そして、この複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒Kを得た。この結果、触媒Kには、表1にも示すように、Pd:0.208g, Ru:0.208g, Cu:6.25g, Ce:35.5gが全て酸化物の状態で担持されていた。

【0092】

【表1】

区分	製法	触媒符号	触媒中の金属成分(g/触媒)				
			Ce	Nd	Cu	Pd	Ru
実施例1	炭酸塩水熱法	触媒A	37.1	-	4.2	0.20	0.20
実施例2	炭酸塩水熱法	触媒B	36.7	-	4.2	0.416	0.416
実施例3	炭酸塩水熱法	触媒C	39.2	-	2.08	0.20	0.20
実施例4	炭酸塩水熱法	触媒D	38.8	-	2.08	0.416	0.416
実施例5	炭酸塩水熱法	触媒E	-	38.0	4.28	0.21	0.21
実施例6	炭酸塩水熱法	触媒F	-	37.5	4.27	0.425	0.425
実施例7	炭酸塩水熱法	触媒G	-	40.2	2.14	0.21	0.21
実施例8	炭酸塩水熱法	触媒H	-	39.7	2.14	0.426	0.426
比較例1	炭酸塩法	触媒I	37.1	-	4.20	0.20	0.20
比較例2	炭酸塩法	触媒J	-	38.0	4.28	0.21	0.21
実施例9	炭酸塩水熱法	触媒K	35.5	-	6.25	0.208	0.208

【0093】(試験例) 実施例1~8および比較例1, 2で得られた触媒A~Jについて、以下に示す条件下でCO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化から、目的とした複合酸化物の構造安定性を評価・

判断した。

【0094】

【表2】

評価条件	
項目	内容
ガス組成	CO : 1% O ₂ : 2% CO ₂ : 25% 水 : 0.7% N ₂ : 7.5% H ₂ : バランス
温度	ガス入口 100°C
ガス空間速度 (SV)	10,000 hr ⁻¹
触媒出口 CO, CH ₄ 濃度測定時期	5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 分後
測定器	自動車排ガス分析装置 (CO, HC 分析計)

【0095】この結果を図1に示す。

【0096】図1に示すように、比較例1, 2で得た触媒I, Jでは、CO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化がいずれもかなり大きいのに対して、本発明実施例1～8で得られた触媒A～HはCO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化がいずれもほとんどないものとなっており、複合酸化物の構造安定性は著しく良好なものであることが認められた。

【0097】次に、実施例1（触媒A）および実施例9（触媒K）のX線回析ピークを図2および図3にそれぞれ示すと共に、両触媒A, KのCO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化を図4に示す。

【0098】図4に示すように、触媒KのCO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化は、触媒AのCO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化に比べて前記比較例1, 2の触媒I, Jほどではないものの若干大きなものとなっており、図2, 図3

に示した各触媒A, KのX線回析ピーク図から、酸化セリウム（や酸化ネオジム）のX線最強ピークに対する他の金属酸化物（ここではCuO）のX線最強ピークの比が0.01以下であるものとすることがより望ましいことが認められた。

【図面の簡単な説明】

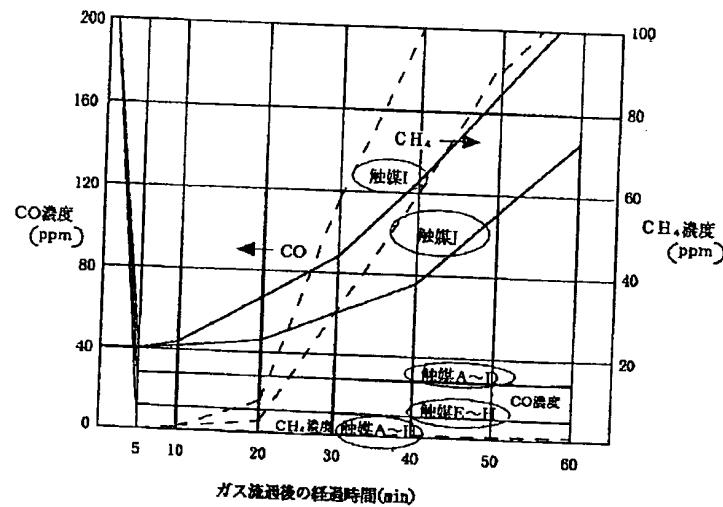
【図1】本発明実施例1～8で得た触媒A～Hおよび比較例1, 2で得た触媒I, JについてCO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化を調べた結果を例示するグラフである。

【図2】本発明実施例1で得た触媒AのX線回析ピークを調べた結果を例示するグラフである。

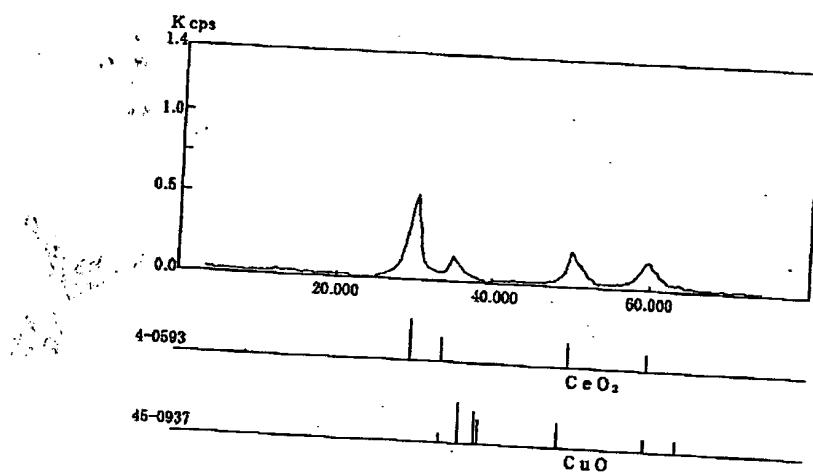
【図3】本発明実施例9で得た触媒KのX線回析ピークを調べた結果を例示するグラフである。

【図4】本発明実施例1, 9で得た触媒A, KについてCO選択酸化反応の経時変化およびCH₄生成量の経時変化を調べた結果を例示するグラフである。

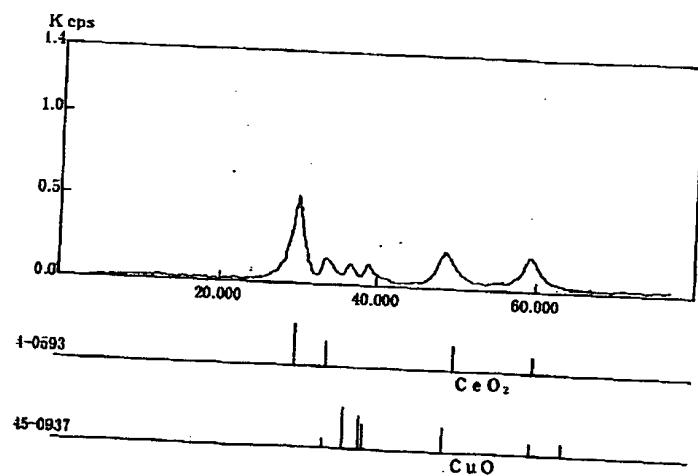
【図1】



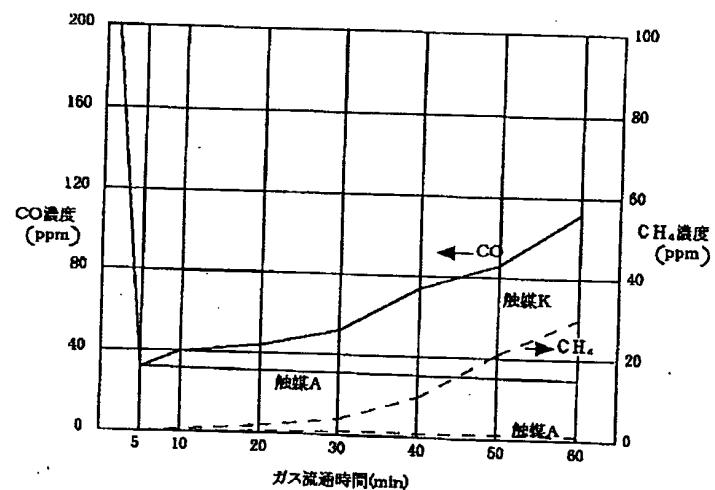
【図2】



【図3】



【図4】



Patent Publication (A)
Japanese Patent Agency (JP)

Patent Publication No. : **11-114423**
Publication Date : April 27, 1999

Int. Cl. ⁶	Identification Code	
B01J 23/63	B01J 23/56	301M
C01B 3/56	C01B 3/56	Z
H01M 8/06	H01M 8/06	G

Patent Examination not Requested

Number of Claims : 10 OL (total 11 pages)

Application No.	:	9-284066
Application Date	:	October 16, 1997
Applicant	:	000003997 Nissan Motors, Inc. 2 Takara-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken
Inventors	:	Yoshiyuki Eto Hiroaki Kaneko Nissan Motors, Inc. 2 Takara-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi Yokohama-shi Kanagawa-ken
Proxy	:	Yutaka Koshio Patent Attorney

[Title of Invention]

A CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas, its manufacturing method, and a method to remove CO from the hydrogen gas.

[Summary]

[Objective]

To offer a CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas that contains hydrogen gas as its major component but also includes CO and water: the said CO-selective oxidizing catalyst prevents aggregation of water that is contained in the hydrogen gas and can adequately reduce the CO concentration in the hydrogen gas by selectively oxidizing the aforementioned CO.

[Method to achieve the objective]

A CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas, in which a complex oxide of base metals such as copper containing platinum group metals (e.g., palladium and ruthenium) and rare earth metals (e.g., cerium and neodymium) is dispersed on the surface of a composite ceramic carrier through activated alumina.

[Scope of the patent claims]

[Claim 1]

A CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas in which a complex oxide of base metals containing platinum group metals and rare earth metals is dispersed on the surface of a composite ceramic carrier through activated alumina.

[Claim 2]

A CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas that is defined by Claim 1 in which the platinum metals are palladium and ruthenium.

[Claim 3]

A CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas that is defined by Claim 2 in which palladium is in a form selected from palladium chloride, palladium nitrate, and dinitrodiamine palladium and ruthenium is in a form selected from ruthenium chloride and ruthenium nitrate.

[Claim 4]

A CO-selective oxidizing catalyst in the hydrogen gas defined by Claim 1 in which the base metal is copper.

[Claim 5]

A CO-selective oxidizing catalyst in the hydrogen gas defined by Claim 1 in which the rare earth metal is cerium and/or neodymium.

[Claim 6]

A CO-selective oxidizing catalyst in the hydrogen gas defined by Claim 5 in which cerium and/or neodymium is in the form of cerium oxide and/or neodymium oxide and the ratio of the

maximum X-ray peak of other metal oxides to those of cerium oxide and /or neodymium oxide is less than 0.01.

[Claim 7]

A method to produce a CO-selective oxidizing catalyst in the hydrogen gas: in manufacturing the CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas that is defined by any one of Claims 1 through 6, the complex oxide of base metals containing a platinum group metal and rare earth metals is one that is produced through monoxycarbonates that are generated from a hydration reaction of a carbonate.

[Claim 8]

A method to produce a CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas that is characterized by the following: a platinum group metal salt, copper salt, and rare earth metal salt are allowed to form coprecipitates through a hydration reaction, using heated vapor; then sintered in air to obtain a complex oxide of base metal containing platinum group metals and rare earth metals. The oxide is then kneaded with activated alumina to form a slurry, which is used to coat a composite ceramic carrier, then sintered in an oxidizing gas at 350 to 500°C.

[Claim 9]

A method to remove CO contained in hydrogen gas that is characterized by the following: A gas containing hydrogen as its major component but also containing CO is mixed with oxygen to form a gas mixture. This mixture of gases is brought into contact with the CO-selective oxidizing catalyst defined by any one of Claims 1 through 6 to oxidize CO selectively by converting CO to CO₂, thus removing the CO in the gas that is composed mainly of hydrogen but also contains CO.

[Claim 10]

A method to remove CO contained in hydrogen gas, defined in Claim 9, in which a CO-selective oxidizing reaction is allowed to take place in a temperature range of 100 to 200°C.

[Detailed description of the present invention]

[0001]

[The technological field to which the present invention belongs]

The present invention concerns a CO-selective oxidizing catalyst contained in hydrogen gas—a catalyst that is suitable for selective oxidation of CO in a gas that is composed mainly of hydrogen but also contains CO, a method to manufacture such a catalyst, and a method to remove CO from hydrogen gas. To define further, it is a CO-selective oxidizing catalyst in a hydrogen gas—a catalyst suitable for reducing the CO content in a hydrogen gas by selectively

oxidizing and removing the CO from the hydrogen gas that is obtained by refining materials such as methanol supplied to a fuel electrode of a fuel cell in a fuel cell generator, a method to manufacture such a catalyst, and a method to remove CO in a hydrogen gas.

[0002]

Fuel cell generators have been designed with a fuel electrode and an oxidizing electrode installed, one at each side of the electrolyte; and hydrogen and oxygen are supplied to the said fuel electrode and oxidizing electrode, respectively. Such generators have attracted attention as automobile batteries because they are less likely to pollute the atmosphere, lose minimum amounts of energy, and are easy to operate.

[0003]

Diverse types of fuel cells are available for different forms of fuels, electrolytes, and operating temperatures. Among them, the so-called hydrogen-oxygen fuel cell that uses hydrogen as a fuel and oxygen as an oxidizing agent is thought to be highly promising. Fuel cells operating at low temperatures and that use solid polymers for electrolytes are being developed and some have been put to practical use. Wider application of these fuel cells is expected in the near future.

[0004]

For such fuel cells, especially those operating at low temperatures, platinum (a platinum catalyst) is used as an electrode.

[0005]

However, platinum that is used as an electrode is readily poisoned by CO: if the CO content of the fuel exceeds a certain level, the generating capacity is reduced or completely lost. This serious problem, the deterioration of the electrode caused by CO, is more evident at lower temperatures; therefore it becomes a truly serious problem for those fuel cells that are operated at low temperatures.

[0006]

It is desirable that the fuel for a fuel cell that uses a platinum electrode catalyst be pure hydrogen. However, it is a common practice to use hydrogen containing gases that are obtained by steam-refined alcohol-type fuels (such as methanol), which are inexpensive, convenient to store, and readily available through a public supply system. It is expected that such fuel cell generating systems incorporating a refining device will be utilized more extensively in the near future.

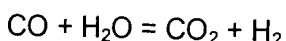
[0007]

However, such a refined gas, in addition to hydrogen, still contains CO at a fairly high concentration. Thus the development of a technology that will transform this CO into CO₂, which is harmless to platinum electrode catalysts, and reduce the CO concentration in the fuel has become essential.

[0008]

As a means to reduce the CO concentration in the fuel gas (hydrogen-containing gas such as a refined gas) to solve the problem described above, the application of the shift reaction (aqueous shift reaction) shown below is considered.

[0009]



However, by this reaction alone, the reduction in the CO concentration is limited due to the restriction imposed by chemical equilibrium. In general, it is difficult to bring down the CO concentration below 1%.

[0010]

As a means to reduce the CO concentration, introduction of oxygen or air into the refined gas and the use of a CO-selective oxidizing catalyst that oxidizes CO to CO₂ are considered.

[0011]

For CO oxidizing catalysts, Pt/alumina, Pt/silica, Pt/carbon, and Pd/alumina have been known. The temperature at which these catalysts oxidize CO selectively is low (below 100°C). For oxidation processing of gases containing a large quantity of water (such as a refined gas), it is desirable to maintain the reaction temperature above 100°C for reasons such as preventing water aggregation. Furthermore, the CO oxidation reaction is an exothermic process and it is difficult to maintain the temperature of the catalytic layer below 100°C.

[0012]

At temperatures over 100°C, the CO-selectivity of conventional catalysts is reduced: it becomes impossible to reduce the CO concentration in the refined gas to 10 ppm [or somewhat higher] to advance the hydrogen oxidation reaction.

[0013]

In Patent Publication No. 9-30802, a Pt-Ru/Al₂O₃ catalyst is proposed as one that selectively augments the oxidation reaction with CO and offers a very high reaction efficacy.

[0014]

Pt and Ru on the carrier of this catalyst exert their characteristics as metals: on Pt, a reverse shift reaction (shown below) occurs and CO that is generated forms CH₄ through a methanation reaction on Ru. As a result, the CO concentration is reduced.

[0015]

Reverse shift reaction: CO₂ + H₂ → CO + H₂O

Methanation reaction: CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O

[0016]

[Problem to be solved by the present invention]

To carry out the procedure described above in a satisfactory manner, temperatures over 160°C or preferably over 200°C, are required. In this temperature range, the oxidation of hydrogen occurs rapidly over Pt that has been methanated by hydrogen. Thus together with the methanation reaction over Ru, extensive consumption of hydrogen results in a relative increase in CO concentration. As the fuel for a fuel cell, this procedure is considered inappropriate.

[0017]

The operating temperature for low-temperature-operating fuel cells (especially solid high polymer electrolyte-type fuel cells) is below 100°C. To raise it above 200°C for the suitable fuel gas described above, a very large condenser unit is required for efficient heat recovery, which would present a problem in an automobile, which requires compact devices.

[0018]

[Purpose of the Present Invention]

The present invention was designed to circumvent the problem associated with conventional products. It purports to offer a CO-selective oxidizing catalyst in hydrogen gas, which can selectively oxidize CO at a relatively high temperature (over 100°C). Here the aggregation of water contained in the gas—which is composed mainly of hydrogen but also includes CO and water—is prevented so that the CO concentration of the hydrogen gas may be sufficiently reduced, and a method to manufacture such catalysts.

[0019]

The present invention also purports to offer a method to remove the CO contained in hydrogen gas by using a CO-selective oxidizing catalyst in the hydrogen gas. This method offers hydrogen gas for fuel cells in which the CO concentration has been sufficiently reduced; and such hydrogen gas can be used as fuel for hydrogen-oxygen-type fuel cells, especially low temperature-operating fuel cells (e.g., macromolecular electrolyte-type fuel cells). By adopting

this method, CO poisoning of the fuel electrodes of a generator may be prevented; the life of the cell may be prolonged; and its output stability may be improved.

[0020]

[Method to solve the above-stated problem]

The CO-selective oxidizing catalyst contained in hydrogen gas is, as stated in Claim 1, characteristically composed of a complex oxide of a base metal containing a platinum group metal and a rare earth metal and is dispersed through activated alumina over the surface of a composite ceramic carrier.

[0021]

In applying the CO-selective oxidizing catalysts contained in hydrogen gas of the present invention, as stated in Claim 2, the platinum group metals are palladium and ruthenium.

[0022]

In applying the CO-selective oxidizing catalysts contained in hydrogen gas of the present invention, as stated in Claim 3, the palladium is in the form of palladium chloride, palladium nitrate, or dinitrodiamine palladium; and the ruthenium is either ruthenium chloride or ruthenium nitrate.

[0023]

In applying the CO-selective oxidizing catalysts contained in hydrogen gas of the present invention, as stated in Claim 4, the base metal is copper. In applying the CO-selective oxidizing catalysts contained in hydrogen gas of the present invention, as in Claim 5, the rare earth metals are/is cerium and/or neodymium.

[0024]

In applying the CO-selective oxidizing catalyst contained in hydrogen gas of the present invention, as stated in Claim 6, the cerium and/or neodymium in the complex oxide are/is in the form of cerium oxide and/or neodymium oxide; and the maximum X-ray peak of other metal oxides to that of cerium oxide and/or neodymium oxide is less than 0.01.

[0025]

The method to manufacture the CO-selective oxidizing catalyst contained in hydrogen gas of the present invention is defined as follows: as defined by Claim 7, in manufacturing the CO-selective oxidizing catalyst contained in hydrogen gas that is defined by any one of Claims 1 through 6, the complex oxide of a base metal containing a platinum group metal and rare earth metal is one that is produced through monoxy carbonate, which is generated from a hydrothermal reaction of a carbonate.

[0026]

For the application of the method of manufacturing the CO-selective oxidizing catalyst contained in hydrogen gas of the present invention, as indicated in Item 8, the platinum group metal salt, copper salt, and rare earth metal salt are processed through a hydrothermal reaction by using heated vapor to form coprecipitates, then sintered in air to obtain a complex oxide of a base metal containing a platinum group metal and a rare earth metal, which are kneaded with activated alumina to form a slurry, applied to a composite ceramic carrier, and sintered in an oxidized gas atmosphere at 350 ~ 500°C.

[0027]

For the method to remove CO from the hydrogen gas of the present invention, as defined by Claim 9, a gas mixture in which oxygen is mixed with a gas containing hydrogen, the major component, and CO, is brought into contact with the CO-selective oxidizing catalyst that is defined by any one of Claims 1 through 6 for selective oxidation of CO and conversion of the said CO into CO₂ so that CO may be removed from the aforementioned gas that had contained hydrogen (as its major component) and CO.

[0028]

For the method to remove CO contained in the hydrogen gas of the present invention, as defined by Claim 10, the CO-selective oxidizing reaction is allowed to take place in a temperature range of 100 ~ 200°C.

[0029]

[Actions of the present invention]

The CO-selective oxidizing catalyst contained in the hydrogen gas of the present invention is prepared as follows: a complex oxide of a base metal containing a platinum group metal and rare earth metal and activated alumina that effectively disperses the said complex oxide are applied to the surface of a composite ceramic carrier; then carrier thus coated is sintered.

[0030]

The complex oxide of the base metal containing a platinum group metal and rare earth metal used here may be defined as follows: the platinum group metals may be palladium and ruthenium; the base metal may be copper; and the rare earth metal may be cerium and/or neodymium. It may be a spinel-type complex oxide expressed by the following formula:
 $Ce_xCu_y(PM)O_z$ or $Nd_xCu_y(PM)O_z$ (where PM : Pd + Ru)

[0031]

The complex oxide defined above may be prepared as follows: nitrates and/or chlorides of the aforementioned metals are mixed at a specified stoichiometric ratio. This mixture is added to an

ammonium hydrogen carbonate solution to form a carbonate, then monoxy carbonate through a hydrothermic reaction in heated vapor. The product is then sintered in air.

[0032]

The activated alumina that is used as a mixture with this complex oxide may be γ -alumina that is produced by sintering a boehmite alumina hydrate at a temperature such as 750°C while being exposed to an air current. It is desirable that its specific surface area be greater than 100 m²/g when determined by the BET method.

[0033]

Next, a method to manufacture a CO-specific oxidizing catalyst in hydrogen gas of the present invention is described.

[0034]

For the CO-selective oxidizing catalysts in the hydrogen gas of the present invention, the platinum group metals may be palladium and ruthenium; the base metal is copper; and the rare earth metals are cerium and/or neodymium. In this case, the platinum group metals—palladium that is selected among palladium chloride, palladium nitrate, or dinitrodiamine palladium; and the ruthenium is either ruthenium chloride or ruthenium nitrate—are mixed with copper nitrate and cerium nitrate and/or neodymium nitrate in distilled water.

[0035]

First, ammonium hydrogen carbonate is dispersed in distilled water in an autoclave and the aforementioned mixture is added while being stirred. When the entire mixture has been added, water vapor (at a temperature of 120°C for example) is added to the autoclave, which is hermetically sealed.

[0036]

When the internal pressure of the autoclave reaches 1.1 kg/cm² for example, the addition of water vapor is adjusted so the reaction will continue for about 3 hours.

[0037]

After completion of the reaction, the product is filtered, washed, dried, and sintered in air at 300°C (for example) for 2 hours to obtain a complex oxide of base metals containing platinum group metals and a rare earth metal.

[0038]

Next, the complex oxide of base metals containing platinum group metals and a rare earth metal is kneaded with activated alumina and nitrate-type alumina sol. The resultant slurry is applied to a composite ceramic carrier, which is sintered in a combustion gas atmosphere of 400°C (for example) to obtain the CO-selective oxidizing catalyst of the present invention.

[0039]

Next the actions in the present invention are explained.

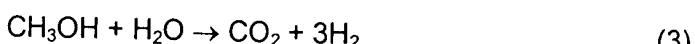
[0040]

A liquid fuel that is composed of water and a refined material that is an alcohol such as methanol is gasified in a carburetor. The product is brought into contact with the refined catalyst; and a hydrogen-rich refined gas is obtained through the vapor-refined reaction shown below.

[0041]



As a whole:



In these reactions, that of formula (1) is endothermic and it is necessary to raise the reaction temperature to improve the conversion rate of methanol. The reaction of formula (2) is exothermic. Because the reaction does not proceed at a high temperature, a large quantity of non-reacting CO remains.

[0042]

If the gas is supplied to a fuel cell as it is, the catalyst (such as platinum) that is used as an electrode is poisoned and the generating potential is reduced. Therefore it is necessary to remove CO contained in the refined gas through oxidation by using a selective oxidizing catalyst until the CO content is reduced to a level of several ppm (for example).

[0043]

By converting the CO into CO₂ through a modifying process by a shift catalyst that performs a shift reaction (CO + H₂O → H₂ + CO₂) as needed, the refined gas reduces the CO concentration to 1,000 [or several thousand] ppm (for example); then it is introduced to the selective oxidizing catalyst layer.

[0044]

The optimum CO-selective oxidizing catalyst used here is defined: in the complex oxide of cerium and/or neodymium, palladium and/or ruthenium are highly effectively dispersed; and due to the high O₂-storage capacity that is associated with rare earth oxides such as cerium and neodymium, palladium and ruthenium can avoid reduction to a metal state even in a hydrogen-rich fuel gas, thus maintaining an oxide state.

[0045]

Thus by merely supplying the amount of air that approximates the theoretically necessary amount of oxygen for an oxidation reaction of CO, the selective oxidation reaction can proceed adequately to accommodate the changes in the CO concentration.

[0046]

CO is oxidized through covalent bonding on oxides such as palladium, ruthenium, and copper, while hydrogen is ionically coordinated on the surface of the metal particles and reacts with oxygen. Thus the hydrogen oxidation reaction is not likely to occur on the aforementioned catalyst, which maintains itself in an oxide state.

[0047]

Even when CO-oxidation, an exothermic reaction, raises the temperature of the catalytic layer over 100°C, CO selectivity is not reduced. Because hydrogen is not likely to be coordinated on the catalytic metal, a reverse shift reaction will not take place.

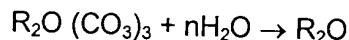
[0048]

Therefore the change in the catalytic layer does not shift the CO concentration in the fuel gas; and due to the exothermic effect of the composite ceramic carrier, the exit temperature of the catalytic layer generally approximates the entry temperature. Thus there is an added advantage of supplying a fuel gas directly to the fuel cell.

[0049]

Through the hydrothermic reaction by using heated water vapor, part of the carbonate radicals (-CO₃) of the cerium and neodymium carbonates is hydrolyzed, generating monoxycarbonates as shown below. These carbonates form hydrates composed of fine crystalline structures.

[0050]



Although in a hydrated state, its structure already has covalently bonded oxygen atoms. Thus an oxide is generated at a low temperature and it is possible for the product to have a large specific surface area.

[0051]

The copper, palladium, and ruthenium that co-exist in the catalyst are also dispersed in the fine crystals of cerium and neodymium. Because the ratio of the maximum X-ray peak of other metal oxides to those of cerium and neodymium oxides is set below 0.01, the catalyst is unaffected by the direct reducing effect of hydrogen, can maintain a highly dispersed state as an oxide for a long time, retains CO-selectivity, and continues to act as a CO-selective oxidative catalyst.

[0052]

[Effects of the present invention]

For the CO-selective oxidative catalyst in the hydrogen gas of this invention, as stated in Claim 1, a complex oxide of base metals that include platinum group metals and rare earth metals are dispersed over the surface of a composite ceramic carrier via activated alumina. Even though in a fuel gas designed for a hydrogen-rich fuel cell, for example, a complex oxide containing platinum group metals is not reduced to a metal state but is constantly maintained in an oxide state. Thus if an amount of air close to the theoretical volume of oxygen that is necessary for the oxidation reaction of CO is supplied, selective oxidation of CO can be conducted adequately in response to changes in the CO concentration. The catalyst is equipped with an outstanding effect to yield hydrogen gas in which the CO concentration is sufficiently reduced. For example, a fuel cell for a vehicular system, which uses hydrogen-rich gas that is obtained by refining methanol, can be produced on a commercial basis. The product will have a notable effect by permitting the use of an alternative fuel and contributing further to the prevention of environmental pollution.

[0053]

As stated in Claim 2, the platinum group metals are palladium and ruthenium. Thus the catalyst has an outstanding effect by improving its catalytic function as a selective oxidizing catalyst for CO in a hydrogen gas.

[0054]

As stated in Claim 3, the palladium is in the form of palladium chloride, palladium nitrate, or dinitrodiamine palladium; and ruthenium is in the form of ruthenium chloride or ruthenium nitrate. Thus it is unlikely that the palladium and ruthenium are reduced to metal states. Instead, the oxide forms can be maintained for an extended period and the catalyst is equipped with an outstanding effect of retaining a steady CO-selective oxidizing activity.

[0055]

As stated in Claim 4, the base metal is copper. Thus the platinum group metals (such as palladium and ruthenium) can be highly effectively dispersed in the complex oxide of rare earth metals (such as cerium and neodymium) and copper. The platinum group metals resist reduction to a metal state. The design has an outstanding effect in minimizing temporal deterioration of the CO-selective oxidative catalyst.

[0056]

As stated in Claim 5, the rare earth metals are cerium and/or neodymium. Because of the high O₂ storage capacity of these rare earth metals (e.g., cerium and neodymium), the platinum group

metals are not reduced to a metal state even in a hydrogen-rich fuel gas, thus offering outstanding effects, such as constantly maintaining an oxide state and enabling CO-selective oxidizing reactions in response to changes in the CO concentration.

[0057]

Furthermore, as stated in Claim 6, cerium and/or neodymium in the complex oxide are in the form of cerium oxide and neodymium oxide. Because the ratio of the maximum X-ray peak of other metal oxides to those of cerium oxide and/or neodymium oxide is below 0.01, the latter are not likely to be reduced directly by hydrogen. Thus the invention offers a marked advantage in maintaining a highly dispersed state as an oxide for a prolonged period, minimizing temporal changes in the selective oxidation reaction, and rendering the complex oxide superior in structural stability.

[0058]

According to the method of manufacturing the CO-selective oxidizing catalyst in the hydrogen gas of the present invention, as described in Claim 7, the complex oxide of a base metal containing platinum group metals and rare earth metal is produced, in the process of preparing the CO-selective oxide catalyst in the hydrogen gas as described in any one of Claims 1 through 6, through monoxy carbonate that is formed in a hydrothermal reaction of the carbonate. Due to the hydrothermal reaction using heated water vapor, part of the carbonate radical (-CO₃) of cerium and neodymium carbonates is hydrolyzed, generating monoxy carbonate and constituting a hydrate state. They can form rare earth complex oxides having a delicate crystalline structure. For example, Pd and Ru are taken up into fine crystals such as Cu-Ce and Cu-Nd; and the O₂ storage capacity of Ce and Nd maintains the stable state for PdO and RuO. Thus the catalyst is equipped with a superior effect in suppressing the methanation or reverse shift reaction, which would otherwise occur on the metals, even at temperatures above 100°C.

[0059]

As stated by Claim 8, platinum group metal salts, copper salt, and rare earth metals are allowed to form coprecipitates through a hydrothermic reaction using heated water vapor; then they are sintered in air to form a complex oxide of base metals containing platinum group metals and rare earth metals. This complex oxide is kneaded with activated alumina to form a slurry. This is applied to a composite ceramic carrier, which is sintered at 350 ~ 500°C in an atmosphere of oxidizing gas. In this manner, heat generated through the oxidation reaction can be efficiently released through the composite ceramic carrier. The method allows the manufacture of a CO-selective oxidizing catalyst, in which the complex oxide of base metals containing platinum

group elements and rare earth metals is effectively dispersed through activated alumina, and which is superior in catalytic functions, with minimal temporal deterioration in these functions.

[0060]

According to the method to remove CO from the hydrogen gas of the present invention, as described by Claim 9, a gas mixture in which oxygen is mixed with a gas containing hydrogen (the major component) and CO is brought into contact with the CO-selective oxidizing catalyst defined by one of Claims 1 through 6 for selective oxidation of CO and converting CO into CO₂ so that CO is removed from the gas containing hydrogen (the major component) and CO. By supplying air in an amount approximating the theoretical quantity of oxygen that is necessary for the oxidation of CO, the CO-selective oxidation reaction is allowed to take place, corresponding to the changes in the CO concentration. Thus the method is associated with an outstanding effect in obtaining a hydrogen gas in which the CO concentration is sufficiently reduced.

[0061]

As described in Claim 10, the CO-selective oxidation reaction is allowed to take place in a temperature range of 100 ~ 200°C. Thus the method is associated with an outstanding effect in preventing the aggregation of water that is in the gas containing CO and water; and in reducing sufficiently the CO concentration of the hydrogen gas by selective oxidation of CO.

[0062]

[Examples]

Examples of application of the present invention, together with comparative examples, are presented below.

[0063]

(Example 1) In an autoclave of 1,000 ml capacity, 158 g of ammonium hydrogen carbonate and 200 ml of distilled water were placed. While stirring, a solution prepared by 1.0 g of palladium chloride (PdCl₂·2H₂O), 1.65 g of ruthenium chloride (RuCl₄·5H₂O), 38.03 g of copper nitrate [Cu(NO₃)₂ ·3H₂O], and 275.8 g of cerium nitrate [Ce(NO₃)₃·6H₂O] were dissolved in 200 ml of distilled water. The solution was gradually added. When all of the solution had been added, the autoclave was sealed; and while stirring, water vapor at a temperature of about 120°C and vapor pressure of 2 kgf/cm² was injected under pressure. When the internal pressure of the autoclave reached 1.1 kgf/cm², the supply of water vapor was temporarily suspended.

[0064]

While the volume of the water vapor was adjusted to maintain the internal autoclave pressure of 1.1 kgf/cm² (maximum, 1.2 kgf/cm²), stirring was continued for 3 hours to complete the hydrothermic reaction.

[0065]

After 3 hours, the supply of water vapor was completely arrested. The autoclave valve was gradually released and the apparatus was cooled to room temperature while the contents were being stirred. After cooling, the hydrate, in a slurry form when the reaction had been completed, was removed from the autoclave, subjected to a suction filtration process, and the resultant precipitates recovered. Next, the precipitates thus recovered were washed in distilled water and dried in an oven at 100°C for 12 hours.

[0066]

Next, the dried powder was sintered at 300°C for 2 hours while being exposed to an air current to obtain cerium-type complex oxide powder of platinum group metals. The weight of this complex oxide powder was identical to the theoretical quantity (123 g). The specific surface area was 120 m²/g according to the BET method.

[0067]

Into a magnetic ball mill pot the total amount of this cerium-type complex oxide powder containing platinum group metals, 100 g of γ-alumina powder (Condia Company, SBa-200, Germany; specific surface are, 180 m²/g), and 200 g of boehmite nitrate sol (a sol prepared by adding 10 weight % of nitric acid to 10 weight % suspension of boehmite alumina) and a slurry obtained by mixing and pulverizing this mixture was applied several times to a composite ceramic carrier (volume, 0.5 L; cell count, 400).

[0068]

The carrier was dried at 130°C for one hour and sintered at 400°C for 2 hours in a combustion gas atmosphere containing a sufficient quantity of oxygen to obtain catalyst A of example 1.

[0069]

The amount of the alumina-containing oxide of the catalyst that had been prepared and applied to the carrier was set at 100 g/piece. As shown in Table 1, in catalyst A, all (Pd, 0.20 g; Ru, 0.20 g; Cu, 4.2 g; and Ce, 37.1 g) were borne on the carrier in the form of oxides.

[0070]

(Example 2)

Except for the use of 2.0 g of palladium chloride, 3.3 g of ruthenium chloride, 38.03 g of copper nitrate, and 272.7 g of cerium nitrate, the procedure of Example 1 was repeated to obtain cerium-type complex oxide powder containing platinum group metals. The weight of the complex oxide powder obtained here was 123 g, which was identical to the corresponding theoretical value.

[0071]

Using this complex oxide powder, catalyst B was obtained through a procedure identical to that given in Example 1. As shown in Table 1, all (Pd, 0.416 g; Ru, 0.416 g; Cu, 4.2 g; and Ce, 36.7 g) were borne by the carrier in the form of oxides.

[0072]

(Example 3)

Except for the use of 1.0 g of palladium chloride, 1.65 g of ruthenium chloride, 19.0 g of copper nitrate, and 291.35 g of cerium nitrate, the procedure followed in Example 1 was repeated to produce a cerium-type complex oxide containing platinum group metals. The weight of the complex oxide powder thus produced was 122.9 g, which was identical to the corresponding theoretical quantity.

[0073]

By using this complex oxide powder, catalyst C was produced in the manner described in Example 1. As shown in Table 1, in catalyst C, Pd (0.20 g), Ru (0.20 g), Cu (2.08 g), and Ce (39.2 g) were all borne on the carrier in the form of oxides.

[0074]

(Example 4)

Except for the use of 2.0 g of palladium chloride, 3.3 g of ruthenium chloride, 19.0 g of copper nitrate, and 288.3 g of cerium nitrate, the procedure of Example 1 was employed to obtain a cerium-type complex oxide powder containing platinum group metals. The weight of the complex oxide powder thus produced was 122.9 g, which was identical to the corresponding theoretical value.

[0075]

By using this complex oxide powder, catalyst D was produced in the manner described in Example 1. As shown in Table 1, in catalyst D, Pd (0.416 g), Ru (0.416 g), Cu (2.08 g), and Ce (38.8 g) were all borne on the carrier in the form of oxides.

[0076]

(Example 5)

Except for the use of 1.0 g of palladium chloride, 1.65 g of ruthenium chloride, 38.03 g of copper nitrate, and 270.4 g of neodymium nitrate [Nd(NO₃)₃·6H₂O], the procedure of Example 1 was employed to obtain a neodymium-type complex oxide powder containing platinum group metals. The weight of the complex oxide powder thus produced was 117.5 g, which was identical to the corresponding theoretical value.

[0077]

By using this complex oxide powder, catalyst E was produced in the manner described in Example 1. As shown in Table 1, in catalyst E, Pd (0.21 g), Ru (0.21 g), Cu (4.28 g), and Nd (38.0 g) were all borne on the carrier in the form of oxides.

[0078]

(Example 6)

Except for the use of 2.0 g of palladium chloride, 3.3 g of ruthenium chloride, 38.03 g of copper nitrate, and 267.4 g of neodymium nitrate, the procedure followed in Example 1 was employed to obtain a neodymium-type complex oxide powder containing platinum group metals. The weight of the complex oxide powder thus produced was 117.6 g, which was identical to the corresponding theoretical value.

[0079]

By using this complex oxide powder, catalyst F was produced in the manner described in Example 1. As shown in Table 1, in catalyst F, Pd (0.425 g), Ru (0.425 g), Cu (4.27 g), and Nd (37.5 g) were all borne on the carrier in the form of oxides.

[0080]

(Example 7)

Except for the use of 1.0 g of palladium chloride, 1.65 g of ruthenium chloride, 19.0 g of copper nitrate, and 285.8 g of neodymium nitrate, the procedure of Example 1 was employed to obtain neodymium-type complex oxide powder containing platinum group metals. The weight of the complex oxide powder thus produced was 117.2 g, which was identical to the corresponding theoretical value.

[0081]

By using this complex oxide powder, catalyst G was produced in the manner described in Example 1. As shown in Table 1, in catalyst G, Pd (0.21 g), Ru (0.21 g), Cu (2.14 g), and Nd (40.2 g) were all borne on the carrier in the form of oxides.

[0082]

(Example 8)

Except for the use of 2.0 g of palladium chloride, 3.3 g of ruthenium chloride, 19.0 g of copper nitrate, and 282.7 g of neodymium nitrate, the procedure of Example 1 was employed to obtain a neodymium-type complex oxide powder containing platinum group metals. The weight of the complex oxide powder thus produced was 117.2 g, which was identical to the corresponding theoretical value.

[0083]

By using this complex oxide powder, catalyst H was produced in the manner described in Example 1. As shown in Table 1, in catalyst H, Pd (0.426 g), Ru (0.426 g), Cu (2.14 g), and Nd (39.7 g) were all borne on the carrier in the form of oxides.

[0084]

(Comparative Example 1)

Into a 1,000 ml-capacity glass beaker, 158 g of ammonium hydrogen carbonate was placed, together with 200 ml of distilled water. While stirring, a solution, which was prepared by dissolving 1.0 g of palladium chloride, 1.65 g of ruthenium chloride, 38.03 g of copper sulfate, and 275.8 g of cerium nitrate in 200 ml of distilled water, was slowly added; and when all of the solution had been added, stirring of the mixture was continued at room temperature for 3 hours, after which slurry-like precipitates were removed from the beaker and subjected to suction-filtration to recover the precipitates.

[0085]

Next, the precipitates that had been recovered were washed in distilled water and dried in an oven at 100°C for 12 hours.

[0086]

Next, the dry powder was sintered at 300°C while being exposed to an air current. A platinum group metal containing cerium-type oxide powder was obtained. The oxide powder thus obtained weighed 123 g, which coincided with the corresponding theoretical volume. According to the BET method, its specific surface area was 85 m²/g.

[0087]

Using this oxide powder and according to the method of Example 1, catalyst I was obtained. In Catalyst I, as shown in Table 1, Pd (0.20 g), Ru (0.20 g), Cu (4.20 g), and Ce (37.1 g) were borne on the carrier, generally in the form of an oxide.

[0088]

(Comparative Example 2)

Except for the use of 1.0 g of palladium chloride, 1.65 g of ruthenium chloride, 38.03 g of copper nitrate, and 270.4 g of neodymium nitrate, the procedure given in Comparative Example 1 was repeated to obtain a platinum group metal-containing neodymium-type oxide powder. The oxide powder thus prepared weighed 117.5 g, which coincided with the corresponding theoretical value.

[0089]

Using this oxide powder, catalyst J was prepared as in Example 1. In this catalyst J, Pd (0.21 g), Ru (0.21 g), Cu (4.28 g), and Nd (38.0 g) were borne on the carrier, generally in the form of oxide (Table 1).

[0090]

(Example 9)

Except for the use of 1.0 g of palladium chloride, 1.65 g of ruthenium chloride, 57.0 g of copper nitrate, and 260.4 g of cerium nitrate, the procedure of Example 1 was repeated to obtain a platinum group metal-containing cerium-type complex oxide powder. The complex oxide powder thus prepared weighed 123.2 g, which coincided with the corresponding theoretical value.

[0091]

Using this complex oxide powder, catalyst K was prepared as in Example 1. In this catalyst K, Pd (0.208 g), Ru (0.208 g), Cu (6.25 g), and Ce (35.5 g) were borne on the carrier all in oxide form.

[0092]

[Table 1]

Classification	Manufacturing method	Code for catalyst	Metal components of catalysts (g/catalyst)				
			Ce	Nd	Cu	Pd	Ru
Example 1	Carbon hydrothermic method	A	37.1	-	4.2	0.20	0.20
Example 2	Carbon hydrothermic method	B	36.7	-	4.2	0.416	0.416
Example 3	Carbon hydrothermic method	C	39.2	-	2.08	0.20	0.20
Example 4	Carbon hydrothermic method	D	38.8	-	2.08	0.416	0.416
Example 5	Carbon hydrothermic method	E	-	38.0	4.28	0.21	0.21
Example 6	Carbon hydrothermic method	F	-	37.5	4.27	0.425	0.425
Example 7	Carbon hydrothermic method	G	-	40.2	2.14	0.21	0.21
Example 8	Carbon hydrothermic method	H	-	39.7	2.14	0.426	0.426
Comparative Example 1	Carbonate method	I	37.1	-	4.20	0.20	0.20
Comparative Example 2	Carbonate method	J	-	38.0	4.28	0.21	0.21
Example 9	Carbon hydrothermic method	K	35.5	-	6.25	0.208	0.208

[0093]

(Test example)

For catalysts A through J obtained from Examples 1 through 8 and Comparative Examples 1 and 2, the desired structural stability of the complex oxides were evaluated based on the temporal changes in the CO-selective oxidation reaction and the quantity of CH₄ formed under the conditions shown below.

[0094]

[Table 2]

Conditions for evaluation	
Parameters	Contents
Gas composition	CO : 1% O ₂ : 2% CO ₂ : 25% Water : 0.7% N ₂ : 7.5% H ₂ : the remainder
Temperature	100°C at the gas intake
Gas space velocity (SV)	10,000 Hr ⁻¹
Timing for CO and CH ₄ concentration determination at the catalyst exit	5, 10, 20, 30, 40, 50, and 60 minutes after
Analytical device	Automobile exhaust gas analytical device (CO and HC analyzer)

[0095]

The results are shown in Figure 1.

[0096]

As shown in Figure 1, catalysts I and J, which were obtained from Comparative Examples 1 and 2, were associated with fairly large temporal changes in the CO-selective oxidative reactions and the amounts of CH₄ generated. Catalysts A through H obtained from Examples 1 through 9 of this invention are associated with little temporal change in the CO-selective oxidative reaction or the amount of CH₄ generated. It was recognized that the structure of these complex oxides is highly satisfactory.

[0097]

The X-ray diffraction peaks of catalyst A (Example 1) and catalyst K (example 9) are shown in Figures 2 and 3, respectively. Sequential changes in CO-selective oxidation reactions and CH₄ generation of catalysts A and K are shown in Figure 4.

[0098]

As shown in Figure 4, sequential changes in the CO-selective oxidation reaction and in the amount of CH₄ generated by catalyst K are not quite as comparable to those of catalysts I and J of the aforementioned Comparative Examples 1 and 2 but do increase somewhat. It was noted from the X-ray diffraction peaks of catalysts A and K (shown in Figures 2 and 3), that it is desirable that the ratio of the maximum X-ray peak of other metal oxides (CuO here) to that of cerium oxide (or neodymium oxide) be less than 0.01.

[Brief Explanation of Drawings]

[Figure 1]

A graph shows the temporal changes in CO-selective oxidative reactions and the amount of CH₄ generated when catalysts A through H of Examples 1 through 8 of the present invention and catalysts I and J obtained from Comparative Examples 1 and 2 were used.

[Figure 2]

A graph showing the X-ray diffraction peaks of catalyst A obtained from Example 1 of the Present Invention.

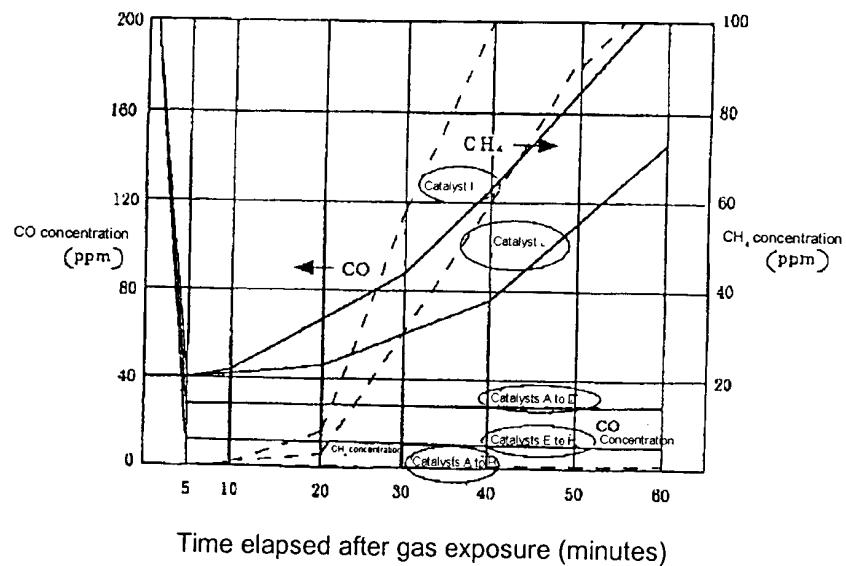
[Figure 3]

A graph showing the X-ray diffraction peak of catalyst K obtained from Example 9 of the present invention.

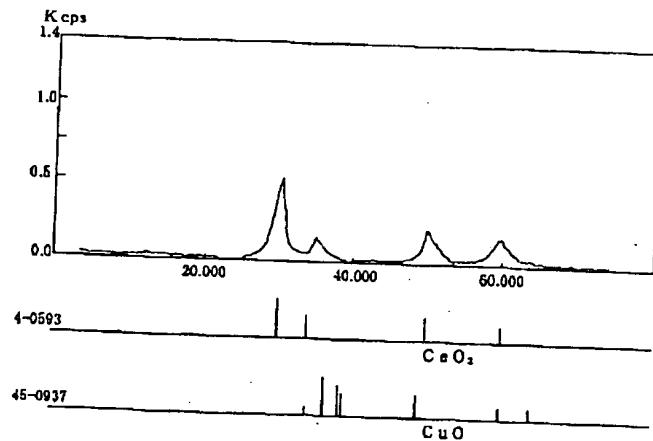
[Figure 4]

A graph displaying sequential changes of the CO-selective oxidation reaction and the amount of CH₄ generated when catalysts A and K obtained from Examples 1 and 9 of the present invention were examined.

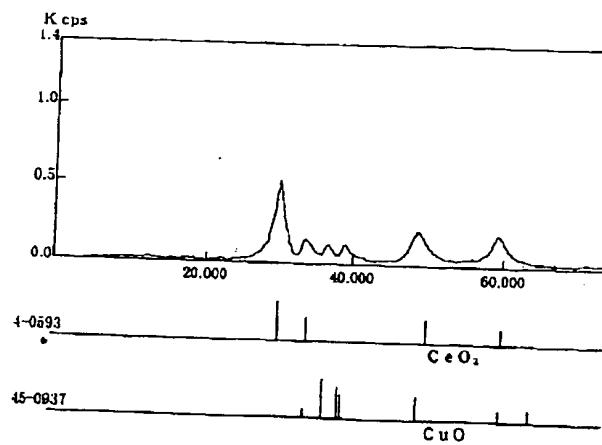
[Figure 1]



[Figure 2]



[Figure 3]



[Figure 4]

